

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑯ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56-77154

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
B 41 J 3/04  
B 41 M 5/00  
// G 01 D 15/18

識別記号  
101

厅内整理番号  
7231-2C  
6906-2H  
6336-2F

⑯ 公開 昭和56年(1981)6月25日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑯ インクジェット記録方法

⑯ 特 願 昭54-154614

⑯ 出 願 昭54(1979)11月29日

⑯ 発明者 前川征一

富士宮市大中里200番地富士写  
真フィルム株式会社内

⑯ 発明者 中村甫憲

富士宮市大中里200番地富士写  
真フィルム株式会社内

⑯ 発明者 小田原英雄

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑯ 発明者 杉山正敏

南足柄市中沼210番地富士写真  
フィルム株式会社内

⑯ 出願人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

⑯ 代理人 弁理士 深沢敏男 外1名

明細書

1. 発明の名称 インクジェット記録方法

2. 特許請求の範囲

多孔性構造を有するインクジェット記録シートにインクジェット記録後、該記録シートの多孔性構造の空隙を不揮発性、無色の物質で充填することを特徴とするインクジェット記録方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はインクジェット記録方法、特に多孔性構造を有するインクジェット記録シートにインクジェット記録後、該記録シートの多孔性構造の空隙を不揮発性、無色の物質で充填することを特徴とし、インクジェット記録濃度の高い、耐水性、耐光性、多色記録の色再現性の優れたインクジェット記録が得られるインクジェット記録方法に関するものである。

インクジェット記録は騒音がなく、高速記録が可能であり、記録紙も普通紙が使用できるために、端末プリンターなどに採用され、近年、急速に普及している。また、多數個のインクノズルを使用

することにより、多色記録を行うことも容易であり各種のインクジェット記録方式による多色記録が検討されている。インクジェット記録は、一般に染料を含んだ水性インクをノズルから、水性インクの流れが良く、空隙の多い多孔性の紙の上に噴射することにより、画像を形成する。水性インクは多孔性紙に吸収され、インクが紙上にセットする。インクジェット記録用紙に、インク吸収性の良くない紙を使用すると、紙層内部へインク滴が迅速に吸収されず、インクが流れ出したり、飛散して白地部分を汚したり、記録後、紙面がこすられ汚れたりする。多色記録の場合は、2~4色のインクが使用され、紙上の同一場所に2~4色のインクドットが重なるために、インクが混合し、にじみとなる。多色記録の場合は、インクの量が多く、特にインク吸収性の良い紙が必要である。

しかし、インク吸収性の良い紙は、インクの広がりが大きい。インクが横方向に広がるためにインクドットの径が大きくなり、解像力の良い画像が得られず、インクが厚さ方向にも深く浸透して

しまうため、紙の多孔構造により光が散乱され、記録濃度が低下する。また、2~4色のインクをインクジェット記録紙に噴射した場合、先に噴射したインクが紙層中に浸透し、インクの色が上からの反射光で見にくくなり、特に中間調多色インクジェット記録において、色再現性不良の問題が起きる。

良好なインク吸収性を得るために、インクジェット記録シートの多孔性構造の空隙をなるべく多くする必要があるが、このことは必然的に記録濃度、解像力、色再現性の低下を招くことになる。インク吸収性と画質とは本質的に相反する特性であり、両者を同時に満足させることは困難であつた。

また、インクジェット記録シートは、空隙の多い多孔性構造を有するために、反射光の散乱が多く、光沢がない。光沢のない記録シートに記録したインクジェット記録画像は鮮明な感じを与えず、特に多色インクジェット記録画像の欠点となつていた。

- 3 -

性が低下し、インクジェット記録画像の透過光によるディスプレーも可能になることがわかつた。

本発明に使用する多孔性構造を有するインクジェット記録シートとは、木材パルプを主体として抄紙した木材パルプ紙、植物繊維を主体とする和紙、合成パルプ紙、合成繊維紙、不織布、織布、多孔性フィルム、及び紙、布、合成樹脂フィルム、金属板などに顔料、接着剤などを塗布した顔料塗布シートなどである。特開昭52-53012、特開昭52-74344、特開昭53-49113に本発明に使用するインクジェット記録シートの一例が記載されている。

木材パルプの叩解を進めずに、サイズ剤を添加せず、なるべくかさ高く抄紙した木材パルプ紙は、孔径、空隙率が大きく、水性インクに対する濡れも良いので、多色インクジェット記録にも充分使用できるインク吸収性を有しているが、インクジェット記録濃度は低い。このような記録紙においては、空隙の充填効果が特に大きく、インクジェット記録濃度が特に高くなる。上質紙に顔料塗布

一般に水性インクによるインクジェット記録画像は耐水性がなく、水がかかると染料が溶出し、画像が消失してしまう欠点もあつた。

本発明の第1の目的は、インク吸収性が良好で、しかもインクジェット記録濃度が高く、色再現性の良好なインクジェット記録画像特に多色インクジェット記録画像を得ることである。第2の目的は、耐水性の良いインクジェット記録画像を得ることである。第3の目的は、光沢のあるインクジェット記録画像を得ることである。

本発明者等は、種々検討した結果、インクジェット記録シートに不可欠の多孔性構造の空隙を、インクジェット記録後に、不揮発性、無色の物質で充填することにより、濃度の高い色再現性の良好なインクジェット記録画像が得られることを発見した。更に、充填物質を選択することにより、インクジェット記録画像に光沢、耐水性、耐光性も付与できることがわかつた。また、多孔性構造を構成する材質に近い屈折率を有する充填物質を使用すれば、インクジェット記録シートの不透明

- 4 -

を塗布した顔料塗布紙は、前述の木材パルプ紙に比較すると、孔径、空隙率が小さく、インク吸収性は良くないが、インクジェット記録濃度が高い。このような記録紙は、木材パルプ紙ほど空隙の充填によるインクジェット記録濃度の向上はない。顔料塗布シートの場合は、インクジェット記録濃度の向上よりも、インクジェット記録画像の耐水化、光沢化の効果の方が大きい。

本発明に使用する多孔性構造を有するインクジェット記録シートの空隙の充填剤としては、経時で揮発しない、経時で接触する物質へマイグレーションをおこさない、無色の、熱、光により着色しない、そのまま、または溶液または分散液として、もしくは加熱溶融により空隙中に浸透できる物質が適しており、沸点300°C以上または98°C、3時間の蒸発減量(JIS C-2320)が1.0%以下の物質が特に好ましい。

充填剤として、高分子化合物や高沸点の低分子化合物が適当な物質であり、アクリル酸エステル、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、スチ

- 5 -

有機溶剤可溶の低粘度の高分子化合物や高沸点低分子化合物が本発明の実施に特に適している。

充填剤は、そのまま、溶液、分散液、エマルジョンのいずれかの形で、インクジェット記録後のインクジェット記録シートに付与される。溶媒または分散液としては、有機溶剤を使用することが望ましい。水を使用すると、インクジェット記録画像がにじんだり、消失したりする場合が多い。

充填剤を、インクジェット記録シートに付与するには、スプレー塗布、ロールコーティング、フレードコーティング、バーコーター、グラビアコーティング、含浸などの方法をとることができる。

インクジェット記録濃度を高くするには、常温で液状で、多孔性構造の材質に近い屈折率を有する物質を充填剤として使用するのが最も望ましく充填剤として屈折率1.40～1.65の物質が特に適している。多孔質構造にチタンホワイトなどの屈折率の高い物質を使用することは近い屈折率を有する充填剤がないので、好ましくない。透過光によるディスプレーに使用するために、イン

- 8 -

インクジェット記録シートが白く見えるように、螢光染料、青味染料を充填剤と併用して付与しても良い。

本発明によれば、インクジェット記録に次の如き新規な効果を得ることができる。

- (1) インク吸収性が良く、しかもインクジェット記録濃度が高い。
- (2) 多色記録においてもインク吸収性が良く、しかもインクジェット記録濃度が高く、色再現性が良好である。
- (3) インクジェット記録画像の耐水性が優れている。
- (4) インクジェット記録画像の耐光性が優れている、
- (5) インクジェット記録画像の光沢が高い。
- (6) インクジェット記録画像の透過光によるディスプレーが可能である。

以下、実施例について述べる。

#### 実施例 1

坪量69.8/m<sup>2</sup>、密度0.689/cm<sup>3</sup>、透気度7秒、ステキヒトサイズ度0秒の木材パルプ紙に、3個のインクジェットノズルを有するインク

- 10 -

レン、アクリロニトリル、エチレン、ブタジエンなどの重合体、共重合体、ポリエステル、ポリアミド、メラミン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂、ポリヒニルブチラール、

コーパルゴム、ダンマルゴム、シエラツク、ロジン、ロジンエステル、ニトロセルロース、アセチルセルロース、エチルセルロース、シアノエチルセルロース、アマニ油、大豆油、キリ油及びこれらの植物油を原料としたボイル油やワニス、

リン酸トリクロレジル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、塩化パラフィン、流動パラフィン、パラフィンワックス、ポリブテン、液状ポリブタジエン、α-オレフィンオリゴマー、ポリヒドロキシポリオレフィンなどが充填剤として使用できる。ゼラチン、カゼイン、でんぶん、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ステレン-無水マレイン酸共重合物などの水溶性樹脂も充填剤として使用できる。

- 7 -

インクジェット記録シートの透明性を向上するのにも、同様な充填剤が適している。

耐水性のあるインクジェット記録画像を得るには、皮膜形成性があり、撥水性のある物質が充填剤として望ましい。更に耐水性を向上させるために、充填剤と併用して、撥水剤、インク中の染料を耐水化するレーキ化剤などをインクジェット記録シートに付与しても良い。

インクジェット記録画像の耐光性を向上させるには、紫外線吸収性のある物質を充填剤として使用することが望ましい。更に耐光性を向上させるために、充填剤に、紫外線吸収剤、酸化防止剤、染料の耐光性を向上させるレーキ化剤などを併用して、インクジェット記録シートに付与しても良い。

光沢のあるインクジェット記録画像を得るには、皮膜形成性のある物質を充填剤として使用することが必要である。充分な光沢を得るには、空隙を充填するだけでは不充分であり、インクジェット記録画像の上に均一な膜が形成されることが必要であり、場合によっては2回塗布が必要である。

- 9 -

シエットプリンターで、シアン、マゼンタ、イエローの3色の水性インクを順次、噴射し、多色インクシエット記録を行つた。この記録紙のインク吸収性は良好であり、インクの混色による色にじみは全くなかったが、記録濃度は低く、画像は不鮮明であつた。

このインクジエット記録を行つた記録紙を、ボリブテン（平均分子量 980、屈折率 1.50）5.0%トルエン溶液中に浸漬、乾燥し、記録紙の空隙をボリブテンで充填した。インクジエット記録濃度は第 1 表に示すようにボリブテンの充填により高くなつた。

### 第 一 表

	充填なし	充填あり
シアン記録部	0.82	1.05
シアン+イエロー2色記録部	0.74	1.01
マゼンタ+イエロー2色記録部	0.63	0.82
3色記録部	0.72	0.98

- 11 -

記録を行つた。次に、アクリル酸エステル樹脂10%及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤0.1%を含むアセトン溶液を固型分で10g/m<sup>2</sup>ペー塗布し、乾燥した。

インクジェット記録濃度は第3表に示すように充場により高くなつた。

第 3 表

	充填なし	充填あり
シアン記録部	1.18	1.28
マゼンタ記録部	1.23	1.47
イエロー記録部	0.91	1.07
3色記録部	1.40	1.60

ラツカ-塗布により、インクジェット記録画像の光沢が向上した。また、耐水性も向上し、ラツカ-塗布前は水がかかると、画像がにじんだが、ラツカ-塗布後は、浸水性となり、画像のにじみがおきなかつた。

シアン記録部を直射日光に5時間露光すると、ラツカーラッカー塗布前は褐色が認められるが、ラツカーラッカー

## 実施例 2

実施例1と同じようにインクジエット記録を行つたインクジエット記録紙にニトロセルロース5%及びアルキッド樹脂5%を含むアセトン溶液を固型分で $1.0\text{ g/m}^2$ バー塗布し、乾燥した。インクジエット記録濃度は第2表に示すように充填により高くなつた。また、インクジエット記録画像の光沢が上り、鮮明に見えるようになつた。

第 2 表

	充填なし	充填あり
シアン+イエロー-2色記録部	0.74	1.05
マゼンタ+イエロー-2色記録部	0.63	0.96
3色記録部	0.72	1.02

### 实施例 3

坪量 $105\text{g}/\text{m}^2$ の上質紙に炭酸カルシウム100部、ゼラチン20部よりなる固型分30%の塗布液を、固型分で片面 $10\text{g}/\text{m}^2$ 塗布、乾燥し、スーパーカレンダーを掛けた。このインクジェット上記紙に実施例1と同様に多色インクシエット

- 13 -

塗布後は褐色が認められなくなる。

### 实施例 4

4.0番単糸の絹糸、錦糸各々ノインチ間7.0本のキヤリコに実施例1と同様に、多色インクジエット記録を行つた。インク吸収性は良好であつたが、インクジエット記録濃度は低く、画像は不鮮明であつた。このインクジエット記録を行つた布に、カチオン性アクリル酸エステルエマルジョンの固型分4.0%の塗布液を固型分で30g/m<sup>2</sup>ドクター塗布をし、乾燥した。

エマルジョンの充填により、インクジェット記録画像が鮮明になり、画像の耐水性が向上した。充填前のインクジェット記録画像は染料が溶出しが、充填により溶出はなくなつた。

特許出願人　富士写真フィルム株式会社

代理人弁理士深沢敏男

(ほか／名)

— 13 —

- 14 -